

富镉 CdSe 单晶的气相生长及其电学特性*

金应荣 朱世富 赵北君 邵双运 李奇峰 王雪敏 于丰亮 宋 芳

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

摘要: 用改进的垂直气相法生长的富镉 CdSe 单晶, 其电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 电子陷阱浓度为 10^8 cm^{-3} 量级, 且能将注入其中的部分电荷储存起来。分析认为, 晶体的高电阻率及储存电荷的能力都是由 Se 空位引起的。

关键词: 气相生长; CdSe 单晶; 电子陷阱

PACC: 8110B; 7155; 7220J

中图分类号: TN304.2⁺ 5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)09-1139-04

1 引言

CdSe 是直接跃迁宽带隙的 II-VI 族化合物, 具有优异的光电性能, 是一种极好的光电导材料, CdSe 单晶被认为是制造室温核辐射探测器的很有前途的材料之一^[1]。符合化学比的 CdSe 单晶, 其电阻率常在 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下, 没有使用价值^[1,2]。富 Se 的 CdSe 单晶具有很高的电阻率, 用这种材料制作的室温核辐射探测器没有极化现象, 工作稳定性好, 但能量分辨率差^[1,3]。由光电导型器件的工作原理可知, 提高材料的电阻率, 可降低器件的漏电流, 从而提高器件的能量分辨率; 材料中载流子的迁移率-寿命积($\mu\tau$)越大, 则器件中载流子收集效率就越高, 器件的能量分辨率也就越高^[4]。富 Se 的 CdSe 单晶虽然具有很高的电阻率, 但其中的载流子迁移率不高^[5], 同时由于其中的载流子陷阱浓度较高, 从而使得载流子的寿命也较短^[3,6]。因而用富 Se 的 CdSe 单晶制作的探测器能量分辨率不高。CdSe 单晶富 Se 后, 其内部会出现大量的 Cd 空位, Cd 空位是一个负电荷中心^[7], 对电子而言, 它是一个库仑排斥中心^[8]。CdSe 是 n 型半导体, 电子是多数载流子, 借助于 Cd 空位对电子的散射, 可使晶体的电阻率提高。

相反, 当 CdSe 晶体富 Cd 时, 其内部必然会出现大量的 Se 空位。Se 空位是一个正电荷中心^[7], 对电子而言, 它是一个库仑吸引中心^[8], 能吸引导电电子, 使有效载流子浓度降低, 从而提高晶体的电阻率。本研究通过富 Cd 改变 CdSe 单晶中电子陷阱的性质, 用改进的垂直气相生长法(VUVG)制备了中电阻率(10^6 – $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)的富 Cd 的 CdSe 单晶。初步测试表明, 晶体具有良好的电学性能。

2 实验

2.1 晶体制备

在 6N 的 CdSe 多晶原料中加入适量的 6N 金属 Cd, 在一定温度下退火, 制得富 Cd 的 CdSe 多晶原料, 其中 Cd 含量为 51.2%, Se 含量为 48.8% (电子探针能谱分析结果)。在 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 真空度下, 将富 Cd 的粉末多晶原料封入石英安瓿。晶体生长设备为双温区管式电阻炉。传统的晶体生长方法都是在稳定的温度场中以恒定的速度提升安瓿, 生长初期由于原料的比表面积较大, 升华速度较快, CdSe 的蒸气压也较高, 容易形成多个晶核, 即使形成单一晶核, 晶核的生长速度也会很快, 容易产生晶体

* 教育部重点科技和高等学校骨干教师资助项目。

金应荣 男, 1965 年出生, 材料物理与化学专业博士研究生。

朱世富 男, 1945 年出生, 教授, 从事专业: 材料物理与化学。

赵北君 女, 1953 年出生, 教授, 从事专业: 材料物理与化学。

2000-09-16 收到, 2001-01-07 定稿

©2001 中国电子学会

缺陷; 生长后期, 由于原料聚集, 比表面积减小, 升华速度降低, 晶体的生长速度也就变慢了, 可见晶体是以非均匀的速度生长的。本研究实验中, 首先使上炉温度高于下炉温度, 将安瓿顶端置于温度最高处, 停留一段时间, 让粉末原料充分聚集, 使原料的比表面积缩小并趋于稳定; 然后调整温度场, 使上炉温度低于下炉温度。待温度稳定后, 开始匀速提升安瓿。这样, 在晶体生长过程中 CdSe 的蒸气压是稳定的, 晶体的生长速度也是稳定的, 因此可以得到匀速生长的高质量的单晶。晶体生长的工艺参数为: 升华温度 1120°C, 生长温度 1100°C, 提升速度 0.5mm/h。用此方法制备的 CdSe 单晶的尺寸可达 $\Phi 10 \times 30\text{mm}$ 。

2.2 欧姆接触

用 X 射线对晶体定向后, 截取晶体样品用于测试。晶体经研磨、抛光后, 用 10% 溴甲醇将晶体表面形变层腐蚀掉, 用甲醇及去离子水清洗干净, 蒸镀金电极^[1], 用导电胶粘上钯丝作为引线, 然后进行电学测量。

3 结果与讨论

3.1 晶体的表征

用 Y4Q-X 射线衍射仪对晶体的特性进行表征。取晶体的一部分做 X 射线多晶粉末衍射实验, 所得衍射图谱与 PDF 卡片提供的数据完全一致, 表明生长出的晶体是 CdSe 晶体。由此推算出的 CdSe 单晶的晶格常数为: $a = 0.43023\text{nm}$, $c = 0.70173\text{nm}$, 这与文献报道的数据一致^[9]。用晶体的一个解理面做 X 射线单晶衍射实验, 所得衍射谱如图 1 所示, 表明生长出的晶体是单相完整的 CdSe 晶体。

3.2 晶体的电学性能

用 X 射线对晶体定向后, 在平行于(110)解理面的方位上取一块 4mm 厚的样品, 经中国测试技术研究院测试, 该样品的电阻率为 $1.05 \times 10^7\Omega \cdot \text{cm}$ 。

用 ZC36 型超高电阻微电流测试仪测量了不同尺寸晶体的伏安特性。图 2 中黑点曲线是在一块面积为 42mm^2 、厚度为 4mm 的晶体中测得的典型的

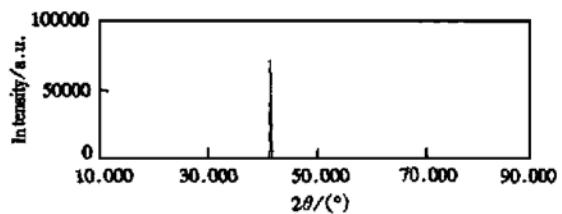


图 1 晶体的 X 射线衍射谱

FIG. 1 X-Ray Diffraction Spectrum of As-Grown Crystals

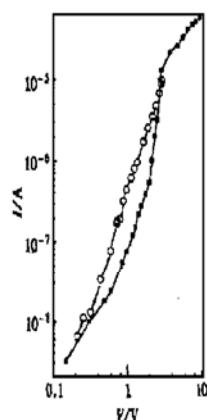


图 2 晶体的 $I-V$ 特性

FIG. 2 $I-V$ Curves of As-Grown Crystals

伏安特性曲线。可见, 电流急增段的曲线并不十分陡峭, 表明晶体内存在多种能级的深陷阱^[10], 这是由于 Se 空位与其附近的 Se 空位、Cd 空位及电子等组成了复合空位, 从而形成了多能级的陷阱, 这些陷阱的能级常介于 0.14—0.6eV 之间^[9]。实验测得电流急增段的电压为 2.6—3.0V, 根据空间电荷限制电流理论^[11], 电流急增电压 V_{TFL} 由电子填满陷阱这一条件决定, $V_{TFL} = ea^2N_i/(2\epsilon)$, 这里 a 是样品厚度, N_i 是陷阱浓度, ϵ 是晶体的静态介电常数(约为 10.5)。由此计算出陷阱的浓度为 $(1.45—2.18) \times 10^8\text{cm}^{-3}$ 。这个值比文献报道的 CdSe 单晶中电子陷阱浓度的最低值低了两个数量级(见表 1)。我们知道, 一个具有优良性能的探测器必须满足 $\mu_e\tau E/a \geq 100$, $\tau = (N_i\sigma_e V_{th})^{-1}$, 这里 E 是偏置电压产生的外电场, σ_e 是陷阱对电子的俘获截面, V_{th} 是电子的热运动速度^[12]。可见, 电子陷阱浓度降低后, 在不改变探测器性能指标的同时, 可降低探测器工作时的偏置电压, 如表 2 所示。换言之, 当探测器的偏置电压

不变时, 电子陷阱浓度降低后, 可提高载流子收集效率, 从而提高探测器的能量分辨率.

表 1 CdSe 单晶的电阻率及电子陷阱浓度

Table 1 Resistivity and Electron Trap Densities of CdSe Single Crystals

	Trap Densities/cm ⁻³	Resistivity/(Ω·cm)
This Work	(1.45—2.18) × 10 ⁸	1.05 × 10 ⁷
Se ₂ Annealed ^[3]	1.4 × 10 ¹³	10 ¹²
TGSZ ^[3]	10 ¹²	5 × 10 ⁶
TGSZ ^[6]	5 × 10 ¹⁰	10 ⁹

表 2 CdSe 探测器的计算结果

Table 2 Calculated Results of CdSe Detectors

	This work	Ref. [3]	Ref. [6]
$\mu_e / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	720	720	720
σ_e / cm^2	3×10^{-11}	10^{-12}	3×10^{-11}
$v_{th} / (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	3×10^7	10^7	3×10^7
a / cm	0.02	0.18	0.016 ^[1]
$E / (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})$	500	500/0.18	10^5
$\mu_e \tau E / a$	100	1.1 ^[2]	100

注: 1) It is 0.012 in Ref. [6] 2) It is 10 in Ref. [3]

按照普尔-夫伦克耳去俘获模型^[8], 对填充时是中性, 空着时带正电的陷阱, 外电场增强时, 陷阱的势垒就会降低, 受俘获的载流子热释放几率就会增加, 从而使电流增大。这可能是图 2 中曲线(电压急增以前的一段)对 Child 平方律^[11]有较大偏离的主要原因。

实验发现, 注入到晶体中的电荷可以储存起来, 储存电荷电压可达到 30mV, 放电电流可达 1.7×10^{-6} A。将储有电荷的晶体在大气中放置 10 天后, 储存的电荷依然存在。图 2 中圆圈所示曲线为储有电荷的同一晶体的伏安特性曲线, 它表明, 储存电荷后, 晶体中的浅能级浓度增大了^[11]。外界大量注入的电子会被深陷阱俘获, 撤除外电场后, 被俘获的电子不能去俘获离开晶体而残留在晶体内部, 从而使得晶体具有储存电荷的能力。俘获电子的深陷阱得到部分填充后, 便成了浅陷阱, 所以晶体储存电荷后, 浅陷阱增多。

4 结论

(1) 用改进的垂直气相法生长出了具有中电阻率的 CdSe 单晶, 其电阻率为 $1.05 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当

CdSe 单晶富 Cd 时, 其内部会产生大量的 Se 空位, Se 空位是正电荷中心, 它能有效地吸引晶体中的导电电子, 降低有效载流子浓度, 使晶体的电阻率达到 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

(2) 富 Cd 的 CdSe 晶体内部存在多能级的深陷阱, 其浓度为 10^8 cm^{-3} 量级。这是迄今为止所报道的最小量级的数据。电子陷阱浓度降低后, 可降低探测器的偏置电压或提高探测器的能量分辨率。

(3) 深陷阱能俘获注入的电子, 撤除外电场后, 被俘获的电子会滞留在晶体内部, 从而使晶体具有储存电荷的能力。俘获电子后的深陷阱具有浅陷阱的特性。

参考文献

- [1] A. Burger, I. Shilo and M. Schieber, IEEE Trans. Nucl. Sci., 1983, **NS-30**(1): 368—370.
- [2] Kong Hong-zhi, Shi Wei-dong and Wang De-chang, Chinese Journal of Semiconductors, 1986, **7**(1): 73—77(in Chinese) [孔宏志, 石伟东, 王德昌, 半导体学报, 1986, **7**(1): 73—77].
- [3] A. Burger and M. Roth, J. Cryst. Growth, 1984, **67**: 507—512.
- [4] R. C. Whited and M. M. Schieber, Nucl. Instr. and Meth., 1979, **163**: 113—123.
- [5] A. L. Robinson and R. H. Bube, J. Appl. Phys., 1971, **42**: 5280—5295.
- [6] M. Roth and A. Burger, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 1234—1236.
- [7] Fang Jun-xin and Lu Dong, Solid Physics (II), Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Press, 1981, 113—116 (in Chinese) [方俊鑫, 陆栋, 固体物理学(下册), 上海: 上海科学技出版社, 1981, 113—116].
- [8] Cao Guan-zhi and Huang Wei, Electrical Transport in Solids, Beijing: Scientific and Technological Press, 1991, 363—374 (in Chinese) [高观志, 黄维, 固体中的电输运, 北京: 科学技术出版社, 1991, 363—274].
- [9] Handbook of Functional Materials and Their Application, Edited by the Group of Functional Materials, Beijing: Mechanical Industry Press, 1991, 731—732 (in Chinese) [功能材料及其应用手册》编写组, 功能材料及其应用手册, 北京: 机械工业出版社, 1991, 731—732].
- [10] C. Manfredotti, A. Rizzo and L. Vasanelli et al., Appl. Phys., 1973, **44**: 5463—5469.
- [11] M. A. Lampert, Phys. Rev., 1956, **103**: 1648.
- [12] J. W. Mayer, In Semiconductor Detectors, Edited by G. Bertolini and Coche, North-Holland, Amsterdam, 1968, Chap. 5.

Vapor Growth and Electrical Properties of CdSe Crystals with Excess Cd^{*}

JIN Ying-rong, ZHU Shi-fu, ZHAO Bei-jun, SHAO Shuang-yun, LI Qi-feng,
WANG Xue-min, YU Feng-liang and SONG Fang

(Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: CdSe single crystals with excess Cd are grown by using the modified vertical unseeded vapor growth method, with the medium resistivity (10^6 — $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) obtained. $I-V$ curves of the as-grown crystals are measured and analyzed according to the space charge limited current theory. The electron trap density of 10^8 cm^{-3} and the reserved charge in as-grown crystals are found and attributed to the presence of Se vacancies.

Key words: vapor growth; CdSe crystals; electron trap

PACC: 8110B; 7155; 7220J

Article ID: 0253-4177(2001)09-1139-04

* Project Supported by Key Science and Technology Program of Ministry of Education of China and Key Teacher Program of High School.

JIN Ying-rong male, was born in 1965. He is engaged in the research on material physics and chemistry.

ZHU Shi-fu male, was born in 1945. He is engaged in the research on material physics and chemistry.

ZHAO Bei-jun female, was born in 1953. She is engaged in the research on material physics and chemistry.

Received 16 September 2000, revised manuscript received 7 January 2001

© 2001 The Chinese Institute of Electronics